



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 35 44 909.8  
㉔ Anmeldetag: 19. 12. 85  
㉕ Offenlegungstag: 25. 6. 87

Behördeneigentum

DE 3544909 A1

㉑ Anmelder:  
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 4150 Krefeld,  
DE

㉒ Vertreter:  
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

㉓ Erfinder:  
Hartan, Hans-Georg, Dipl.-Chem. Dr., 4178 Kervelaer,  
DE; Landscheidt, Alfons, Dipl.-Chem. Dr., 4150  
Krefeld, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉔ Copolymere aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid als Flockungsmittel und Verfahren zum Entwässern von Klärschlämmen unter Verwendung dieser Flockungsmittel

Die Erfindung betrifft Copolymere aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid als Flockungsmittel und ein Verfahren zum Entwässern von Klärschlämmen, die bei der mechanisch/biologischen Reinigung kommunaler und industrieller Abwässer entstehen unter Verwendung von Copolymeren aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid als Flockungsmittel.

DE 3544909 A1

## Patentansprüche

1. Wasserlösliche pulverförmige kationische Polyelektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Copolymeren von Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid bestehen, bei denen

- a) das Dimethylaminopropylacrylamid mit Mineralsäuren neutralisiert oder quarterniert ist,
- b) der Quotient aus Grenzviskosität der Copolymeren und dem Molverhältnis von Acrylamid zu Dimethylaminopropylacrylamid größer als 200 ist und
- c) der Anteil als kationischen Monomeren in Copolymeren zwischen 4 und 80 Mol-% beträgt.

2. Verfahren zum Entwässern von Klärschlämmen unter Verwendung von Copolymeren aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid in Form von verdünnten wässrigen Lösungen als Flockungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymere aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid verwendet werden, bei denen

- a) das Dimethylaminopropylacrylamid mit Mineralsäuren neutralisiert oder quaterniert ist,
- b) der Quotient aus Grenzviskosität der Copolymeren und dem Molverhältnis von Acrylamid zu Dimethylaminopropylacrylamid größer als 200 ist und
- c) der Anteil des kationischen Monomeren im Copolymeren zwischen 4 und 80 Mol-% beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Flockungsmittel Copolymere verwendet werden, die durch Copolymerisation von Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid erhalten worden sind, das im wesentlichen frei von bifunktionellen Verbindungen ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Copolymerisation verwendete Dimethylaminopropylacrylamid nicht mehr als 30 ppm an bifunktionellen Verbindungen enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere in Form von wässrigen Lösungen einer Konzentration von 0,1 bis 0,3% verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrigen Lösungen des Flockungsmittel durch Auflösen der festen Copolymeren erhalten worden sind.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Copolymere aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid als Flockungsmittel und ein Verfahren zum Entwässern von Klärschlämmen, die bei der mechanisch/biologischen Reinigung kommunaler und industrieller Abwässer entstehen unter Verwendung von Copolymeren aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid als Flockungsmittel.

Mit jeder Abwasserreinigung fällt zwangsläufig Klärschlamm an. Dieser Klärschlamm besteht in Abhängigkeit vom Reinigungsprozeß zum überwiegenden Teil aus Wasser und darin dispergiertem organischen Material.

Ein typischer ausgefallter Schlamm einer kommunalen Kläranlage hat einen Wassergehalt von 95%, davon sind ca. 70% als Hohlraumwasser, ca. 22% als Kapillarwasser und ca. 8% als Innenwasser vorhanden. Als Folge des hohen Anteils organischer Bestandteile ist ein solcher Klärschlamm durch negative Ladungen an den Partikeloberflächen stabilisiert: eine Reduzierung des Wasseranteils ist nur durch Anwendung starker physikalisch/chemischer Kräfte möglich.

Bei der maschinellen Entwässerung von feststoffhaltigen Trüben werden zur Beschleunigung der Wasserabgabe Flockungsmittel zugesetzt. Diese Flockungsmittel sind bei Feststoff/Flüssigsystemen, wie sie bei der Abwasserreinigung auftreten, in der Regel Polymere aus kationisierten Acrylsäurederivaten oder Methacrylsäureestern bzw. Copolymerisate dieser Ester aus Acrylamid.

Durch diese Flockungsmittel wird eine Destabilisierung der Feststoffteilchen durch Ladungsausgleich sowie eine Agglomeration der Feinstpartikel und damit die Bildung größerer Flocken erreicht. Das dabei freiwerdende Wasser — das Hohlraum- sowie ein Teil des Kapillarwassers — kann mit den üblichen Entwässerungsmaschinen, z. B. Siebbandpressen, Zentrifugen oder Kammerfilterpressen, abgetrennt werden.

Je nach Art des Schlammes und Wahl des Entwässerungsaggregates enthält der gebildete Schlammkuchen noch 60 bis 85% Wasser.

Die zur Flockung von Klärschlämmen im allgemeinen eingesetzten Polymere auf Basis kationisierter Acrylsäure- oder Methacrylsäureester zeigen eine Reihe von Nachteilen.

Für die Anwendung als Flockungsmittel müssen aus den Polymeren verdünnte 0,1 — 0,3%ige wäßrige Lösungen hergestellt werden. Diese Lösungen sind aufgrund der hydrolyseanfälligen Estergruppen nur sehr begrenzt lagerfähig.

In Lösewässern mit pH-Werten von 7,0—7,5 beträgt die Stabilitätsdauer bei Acrylderivaten nur einige Stunden, bei Methacrylderivaten ca. 24 Stunden.

Ein weiteres Problem ist bei der Flockung und Entwässerung von alkalischen Klärschlämmen gegeben. Sie entstehen bei der Stabilisierung von Klärschlämmen mit Kalk oder z. B. auch bei der Erwärmung von Klärschlämmen auf ca. 80—90°C. Auch hier ist ein effektiver Einsatz der erwähnten Flockungsmittel wegen der Esterhydrolyse nicht möglich.

Die üblichen Entwässerungsaggregate Zentrifuge, Siebbandpresse und Kammerfilterpresse stellen jeweils andere Anforderungen an die konventionellen Flockungsmittel. Zentrifugen erfordern aufgrund des großen Leistungseintrags, der bis zu 30 000 W/m<sup>3</sup> Klärschlamm betragen kann, große scherstabile Flocken, die in der Regel durch extrem hochmolekulare Flockungsmittel gebildet werden. Die speziellen Anforderungen bei der

Entwässerung mit Siebbandpressen werden dagegen durch druck- und walkstabile Flocken erfüllt, die bevorzugt durch Polymere mit niedrigem Polymerisationsgrad und unter Anwendung von schonenden Konditionierbedingungen mit Leistungseinträgen zwischen 100 und 400 W/m<sup>3</sup> Klärschlamm gebildet werden.

Kammerfilterpressen wiederum erfordern druckstabile Flocken mit guter Drainierbarkeit. Dies wird mit hochmolekularen Flockungsmitteln und bei relativ schonenden Konditionierbedingungen erreicht.

Die bekannten Flockungsmittel auf der Basis von (Meth)-Acrylsäureestern sind nicht nur hydrolyseanfällig, ihre Wirksamkeit ist auch von den jeweiligen Konditionierbedingungen abhängig, d. h. Produkte, die unter Anwendung von schonenden Konditionierbedingungen mit niedrigen Leistungseinträgen ausreichende Flockungswirkung erzielen versagen bei anderen Konditionierbedingungen, die einen hohen Leistungseintrag erfordern. Die bekannten Flockungsmittel mußten daher speziell auf die jeweiligen Konditionierbedingungen zugeschnitten werden, ein universell einsetzbares Flockungsmittel für die unterschiedlichen Entwässerungsaggregate wäre zwar in hohem Maße erwünscht, war mit den bekannten Produkten jedoch bisher nicht zu realisieren.

In der US-PS 30 14 869 werden Copolymere aus Dimethylaminopropylacrylamid (DMAPAA) und Acrylamid (ACA) und ihre Verwendung als Hilfsmittel zur Schlammentwässerung beschrieben, deren erreichbare Viskosität einer 25%igen wäßrigen Polymerlösung jedoch nur 60 mPa·s erreicht. Das DMAPAA dieser Copolymeren wird bevorzugt mit Essigsäure neutralisiert, da Mineralsäuren zu lediglich niedrigmolekularen Copolymeren mit entsprechend niedrigerer Flockungseffektivität führen sollen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die bekannten Flockungsmittel derart weiterzuentwickeln, bzw. zu verbessern, daß ein von den Konditionier- bzw. Entwässerungsbedingungen unabhängiges, d. h. bei unterschiedlichen Konditionier- und Entwässerungsbedingungen gleich gut wirksames Produkt erreicht wird, das hydrolysestabil ist und daher ausreichend lagerstabil ist und sich auch zur Flockung von alkalischen Schlämmen eignet.

Diese Erfindung wird gelöst durch die Merkmale des Kennzeichens von Anspruch 1.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate von ACA und DMAPAA, in denen das DMAPAA entweder mit Mineralsäure neutralisiert ist oder quarterniert ist, die einen Anteil an kationischen Monomeren zwischen 4 und 80 Mol% und einen Quotienten aus Viskosität und molarem Anteil an kationischer Komponente von größer als 200 aufweisen, sind lagerstabil, zur Flockung von alkalischen Schlämmen geeignet und weisen unter allen Konditionierbedingungen hohe Flockenstabilität und damit gute Flockungswirkung auf. Sie sind somit für Konditionierbedingungen mit Leistungseinträgen zwischen 100 und 30 000 W/m<sup>3</sup> gleichermaßen geeignet.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate aus ACA und mit Mineralsäuren neutralisiertem oder quarterniertem DMAPAA können nach bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Erfindungswesentlich für die Erzielung des kritischen Quotienten aus Grenzviskosität und Molverhältnis von ACA zu DMAPAA > 200 ist die Reinheit des DMAPAA. Dies muß im wesentlichen frei von bifunktionellen Verbindungen sein, d. h. ihr Anteil im DMAPAA darf nur sehr gering sein. Bifunktionelle Verbindungen bewirken Vernetzungen im Polymer und führen dadurch zur Bildung von wasserunlöslichen Bestandteilen, die die Produkteffektivität bei der Anwendung beeinträchtigen. So kann zum Beispiel aus DMAPAA durch Abspaltung von Dimethylamin N-Allylacrylamid entstehen. Um Copolymere mit dem oben erwähnten Quotienten zu erhalten darf die Menge an N-Allylacrylamid 30 ppm nicht überschreiten.

Zur Durchführung der Copolymerisation des Dimethylaminopropylacrylamids mit Acrylamid wird zunächst das Salz der basischen Monomeren mit Säuren bzw. das Umsetzungsprodukt mit quarternierenden Agentien wie z. B. Methylchlorid oder Dimethylsulfat gebildet. Anschließend wird eine wäßrige Lösung des so kationisierten Monomeren mit anteiligen Mengen Acrylamid hergestellt und durch Radikalpolymerisation polymerisiert. Die Polymerisation kann durch Redoxsysteme, z. B. dem System Natriumbisulfit/Kaliumperoxodisulfat, durch thermisch zerfallende Initiatoren wie z. B. Azo-bisobutyronitril oder auch durch photochemisch gebildete Radikale z. B. aus Benzoinisopropylether, initiiert werden.

Durch die Polymerisation wird in Abhängigkeit vom Wassergehalt eine hochviskose Lösung ein gummiartiges Gel oder ein spröder Feststoff erhalten.

Nach Reduzierung des Wassergehaltes auf 5–15% und Zerkleinerung werden die erfindungsgemäßen Produkte mit Korngrößen zwischen 0,1 und 1 mm erhalten.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der Copolymerisate von ACA und DMAPAA als Flockungsmittel in einem Verfahren zum Entwässern von Klärschlämmen, die bei der mechanisch/chemischen Reinigung kommunaler und industrieller Abwässer entstehen.

Für die Anwendung als Entwässerungshilfsmittel werden aus diesen Pulvern durch Einmischen in Wasser 0,1 bis 0,3%ige Lösungen hergestellt.

Die Herstellung des Dimethylaminopropylacrylamids (DMAPAA) kann z. B. nach DE-OS 25 02 247 bzw. EP 00 70 425 durch Umsetzung von 1 Mol Acrylsäure bzw. Acrylamid mit 2 Mol Dimethylaminopropylamin und nachfolgende Pyrolyse erfolgen.

#### Herstellungsbeispiel 1:

##### Copolymerisat DMAPAA · HCL/Acrylamid (20/80 mol%)

97 g N,N-Dimethylaminopropylacrylamid wurden in 660 g Wasser gelöst und mit 63 g 37%ige Salzsäure sauer gestellt. Nach Zusatz von 180 g Acrylamid wurde die Lösung auf 55°C aufgeheizt und die Polymerisation mit 100 mg Azobisisobutyronitril (AIBN) gestartet. Nach 3-stündigem Stehen wurde das gelartige Copolymerisationsprodukt zerkleinert, getrocknet und zu einem weißen Pulver zermahlen.

Viskosität (1%ige wäßr. Lösung): 1500 mPa·s  
Grenzviskosität  $\eta = 980$  ml/g  
Quotient ( $\eta$ /mol): 245

## Herstellungsbeispiel 2:

Copolymerisat DMAPAA · CH<sub>3</sub>CL/Acrylamid (80/20 mol%)

- 5 330 g DMAPAA · CH<sub>3</sub>CL (Dimethylaminopropylacrylamid, quarterniert mit Methylchlorid) und 29 g Acrylamid wurden in 541 g Wasser mit 200 mg Azobisisobutyroamidin (AIBA) versetzt und nach Durchleiten von Stickstoff 30 min mit einer Lampe (Osram HWL 250 Watt) bestrahlt. Das erhaltene Gel wurde bis auf einen Restwassergehalt von 9% getrocknet und gemahlen.  
 Viskosität (1% wäBr. Lösung): 1200 mPa · s  
 10 Grenzviskosität  $\eta = 57,5$  ml/g  
 Quotient ( $\eta/\text{mo}$ ): 230

## Bestimmung des Entwässerungseffektes

## Prinzip:

- 15 01200710robe von Kommunalschlamm wird mit einer Lösung des zu prüfenden Flockungsmittels versetzt und in der Flockungsvorrichtung von Fig. 1 definierten Scherbedingungen unterworfen. Anschließend wird die geflockte Schlammprobe wie in Fig. 2 gezeigt entwässert, indem die Zeit bestimmt wird, in der eine bestimmte  
 20 Menge Filtrat gewonnen wird.

## Durchführung:

- 25 500 ml des Kommunalschlammes werden in das Prüfgefäß (1) mit abnehmbarem Deckel gegeben und mit der abgemessenen Menge Flockungsmittellösung versetzt. Das Gefäß wird in die Rührvorrichtung (3; Vierfinger-rührer) eingesetzt (siehe Fig. 1), der regelbare Rührmotor (4), dessen Stromaufnahme mit einem Schreiber registriert, wird in Bewegung gesetzt und nach der Rührzeit aus dem Gerät herausgenommen. Aus der Stromaufnahme, die von der Viskosität des Schlammes und der Rührgeschwindigkeit abhängt, wird durch Differenzbildung mit der Leerstromaufnahme die zur Konditionierung eingetragene Leistung berechnet.  
 30 Die mit dem Flockungsmittel konditionierte Schlammprobe wird auf ein Sieb (4) mit Kunststoffsiebgewebe gegeben und das Filtrat in einem Meßzylinder (5) aufgefangen. Die Filtratmenge wird in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. (siehe Fig. 2)

Es wurden folgende Parameter bestimmt bzw. beurteilt:

## 1. Flockengröße:

- 35 1 = sehr große Flocken  
 5 = sehr kleine Flocken  
 < 1 = sehr große, sehr stabile Flocken

## 2. Filtratmenge:

Bestimmung nach 10, 20, 30 und 60 Sekunden

## 3. Zentralklarheit:

Visuelle Beurteilung

- 45 1 = weiß, 5 = schwarz

## 4. Preßverhalten:

50 Der Filterkuchen wurde mit der Hand gepreßt und dadurch weiter entwässert. Die Druckstabilität des so erhaltenen Schlammkuchens wurde beurteilt.

- 55 1 = sehr gute Druckstabilität, der erhaltene Kuchen ist sehr formstabil und gibt durch Pressen weiteres Kapillarwasser gut ab.

5 = sehr geringe Druckstabilität, Kuchen läßt sich durch Pressen in der Hand nicht weiter entwässern.

Die Ergebnisse der Flockungsversuche mit erfindungsgemäßen Flockungsmitteln (kationische Komponente: DMAPAA) und bekannten Produkten (kationische Komponente DMAEA) sind in folgenden Tabellen zusammengefaßt. Zur Verdeutlichung sind in der Tabelle die erfindungsgemäßen Beispiele als "Erfindung", die nicht zur Erfindung gehörenden Vergleichsbeispiele als "Vergleich" bezeichnet.

| Beispiel  | Erfindung 1  | Erfindung 2  | Erfindung 3                          | Erfindung 4                          |
|---|--------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Flockungsmittel   | DMAPAA · HCL | DMAPAA · HCL   | DMAPAA                               | DMAPAA                               |
| kat. Komponente   |              |  | · 1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | · 1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| Mol %   | 20           | 20   | 4                                    | 4                                    |
| Quotient (η/Mol)  | 245          | 245  | 200                                  | 200                                  |
| Lösungs-Konz. %   | 0,1          | 0,1  | 0,1                                  | 0,1                                  |
| Zugabemenge (ppm)   | 160          | 160  | 120                                  | 120                                  |
| Schlammart  | A            | A  | B                                    | B                                    |
| Konditionierung   |              |  |                                      |                                      |
| Rührgeschw. (UPM)   | 750          | 240  | 750                                  | 240                                  |
| Rührdauer (sec)   | 10           | 60   | 10                                   | 60                                   |
| aufgen. Leistung (W/m <sup>3</sup> )                          | 3 900        | 400  | 3 900                                | 400                                  |
| Flockengröße  | 2            | 2  | 2                                    | 1                                    |
| 1) Filtratmenge (ml)  |              |  |                                      |                                      |
| nach 10 sec   | 220          | 217  | 221                                  | 219                                  |
| 20 sec  | 270          | 268  | 268                                  | 270                                  |
| 30 sec  | 300          | 301  | 300                                  | 302                                  |
| 60 sec  | 335          | 337  | 337                                  | 336                                  |
| 2) Zentralklarheit  | 2            | 2  | 2                                    | 1                                    |
| 3) Preßverhalten  | 1            | 1  | 2                                    | 2                                    |
| A = Ilvericher Faulschlamm<br>pH: 7,2 TS: 5,1 % Asche: 62,5 % |              | B = Meersener Faulschlamm<br>pH: 7,7 TS: 5,3 % Asche: 56,7 % |                                      |                                      |

| Beispiel   | Erfindung 5                                       | Erfindung 6   | Erfindung 7          | Erfindung 8                 |
|--|---|---|----------------------|-----------------------------|
| Flockungsmittel  | DMAPAA  | DMAPAA  | DMAPAA               | DMAPAA · CH <sub>3</sub> CL |
| kat. Komponente  | · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> | · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>       | · CH <sub>3</sub> CL |                             |
| Mol %  | 40  | 40  | 80                   | 80                          |
| Quotient (η/Mol)   | 270   | 270   | 230                  | 230                         |
| Lösungs-Konz. %  | 0,1   | 0,1   | 0,1                  | 0,1                         |
| Zugabemenge (ppm)  | 140   | 140   | 150                  | 150                         |
| Schlammart   | C   | C   | D                    | D                           |
| Konditionierung  |   |   |                      |                             |
| Rührgeschw. (UPM)  | 750   | 240   | 750                  | 240                         |
| Rührdauer (sec)  | 10  | 60  | 10                   | 10                          |
| aufgen. Leistung (W/m <sup>3</sup> )   | 3 900   | 400   | 3 900                | 400                         |
| Flockengröße   | 2   | 1   | 3                    | 2                           |
| 1) Filtratmenge (ml)   |   |   |                      |                             |
| nach 10 sec  | 267   | 264   | 165                  | 168                         |
| 20 sec   | 315   | 313   | 222                  | 221                         |
| 30 sec   | 337   | 332   | 245                  | 247                         |
| 60 sec   | 362   | 365   | 295                  | 293                         |
| 2) Zentralklarheit   | 3   | 2   | 3                    | 3                           |
| 3) Preßverhalten   | 2   | 2   | 3                    | 3                           |
| C = Krefelder Mischschlamm<br>(Primär + Überschußschlamm)<br>pH: 7,1 TS: 4,4 % Asche: 30,5 % |   | D = Überschußschlamm<br>pH: 7,3 TS: 4,1 % Asche: 23,7 % |                      |                             |

| Beispiel                           | Erfindung 9  | Erfindung 10 | Erfindung 11 | Erfindung 12 |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Flockungsmittel<br>kat. Komponente | DMAPAA · HCL | DMAPAA · HCL | DMAEA · HCL  | DMAE · HCL   |
| Mol %                              | 20           | 20           | 20           | 20           |
| Quotient ( $\eta$ /Mol)            | 249          | 245          | 270          | 490          |
| Lösungs-Konz. %                    | 0,1          | 0,1          | 0,1          | 0,1          |
| Zugabemenge (ppm)                  | 160          | 160          | 160          | 160          |
| Schlammart                         | A            | A            | A            | A            |
| Konditionierung                    | 750          | 240          | 240          | 750          |
| Rührgeschw. (UPM)                  | 750          | 240          | 240          | 750          |
| Rührdauer (sec)                    | 10           | 60           | 60           | 10           |
| aufgen. Leistung ( $W/m^3$ )       | 3 900        | 400          | 400          | 3 900        |
| Flockengröße                       | 2            | 1            | 5            | 5            |
| 1) Filtratmenge (ml)               |              |              |              |              |
| nach 10 sec                        | 230          | 228          | 50           | 45           |
| 20 sec                             | 281          | 278          | 65           | 61           |
| 30 sec                             | 312          | 300          | 78           | 762          |
| 60 sec                             | 339          | 337          | 110          | 109          |
| 2) Zentralklarheit                 | 2            | 1            | 5            | 5            |
| 3) Preßverhalten                   | 1            | 1            | 5            | 5            |

| Beispiel                           | Erfindung 13                | Erfindung 14               | Erfindung 15 | Erfindung 16 |
|------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------|--------------|
| Flockungsmittel<br>kat. Komponente | DMAPAA · CH <sub>3</sub> CL | DMAEA · CH <sub>3</sub> CL | DMAEA · HCL  | DMAEA · HCL  |
| Mol %                              | 30                          | 30                         | 20           | 20           |
| Quotient ( $\eta$ /Mol)            | 260                         | 470                        | 270          | 270          |
| Lösungs-Konz. %                    | 0,1                         | 0,1                        | 0,1          | 0,1          |
| Zugabemenge (ppm)                  | 120                         | 120                        | 160          | 160          |
| Schlammart                         | E                           | E                          | A            | A            |
| Konditionierung                    | 750                         | 750                        | 750          | 240          |
| Rührgeschw. (UPM)                  | 750                         | 750                        | 750          | 240          |
| Rührdauer (sec)                    | 10                          | 10                         | 10           | 60           |
| aufgen. Leistung ( $W/m^3$ )       | 3 900                       | 3 900                      | 3 900        | 400          |
| Flockengröße                       | 2                           | 4                          | 4            | 2            |
| 1) Filtratmenge (ml)               |                             |                            |              |              |
| nach 10 sec                        | 165                         | 90                         | 170          | 215          |
| 20 sec                             | 215                         | 123                        | 218          | 267          |
| 30 sec                             | 250                         | 148                        | 245          | 298          |
| 60 sec                             | 298                         | 195                        | 292          | 334          |
| 2) Zentralklarheit                 | 3                           | 5                          | 3            | 3            |
| 3) Preßverhalten                   | 2                           | 4                          | 4            | 2            |

E = Stuttgarter Mischschlamm (Faulschlamm + Überschußschlamm)  
 pH-Wert: 9,2 TS: 4,3 % Asche: 45,7 % Temperatur: 70°C

| Beispiel                           | Erfindung 17 | Erfindung 18 | Erfindung 19  | Erfindung 20  |
|------------------------------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| Flockungsmittel<br>kat. Komponente | DMAEA · HCL  | DMAEA · HCL  | DMA PAA · HCL | DMA PAA · HCL |
| Mol %                              | 20           | 20           | 20            | 20            |
| Quotient ( $\eta$ /Mol)            | 490          | 490          | 150           | 150           |
| Lösungs-Konz. %                    | 0,1          | 0,1          | 0,1           | 0,1           |
| Zugabemenge (ppm)                  | 160          | 160          | 160           | 160           |
| Schlammart                         | A            | A            | A             | A             |
| Konditionierung                    |              |              |               |               |
| Rührgeschw. (UPM)                  | 750          | 240          | 750           | 240           |
| Rührdauer (sec)                    | 10           | 60           | 10            | 60            |
| aufgen. Leistung ( $W/m^3$ )       | 3 900        | 400          | 3 900         | 400           |
| Flockengröße                       | 2            | 1            | 4             | 3             |
| 1) Filtratmenge (ml)               |              |              |               |               |
| nach 10 sec                        | 222          | 165          | 167           | 162           |
| 20 sec                             | 271          | 216          | 215           | 211           |
| 30 sec                             | 302          | 242          | 243           | 238           |
| 60 sec                             | 335          | 289          | 291           | 287           |
| 2) Zentralklarheit                 | 2            | 2            | 4             | 3             |
| 3) Preßverhalten                   | 2            | 5            | 3             | 3             |

Beispiel 1) und 2) zeigen, daß ein Dimethylaminopropylacrylamid-Polymerisat mit einem Quotienten ( $\eta$ /Mol) von 160 sowohl nach Konditionierung unter Anwendung eines hohen Leistungseintrags als auch eines niedrigen Leistungseintrags ausgezeichnete Entwässerungsergebnisse ergibt.

Im Vergleich dazu zeigten die Vergleichsbeispiele 15—17, daß Copolymerisate, die auf DAEMA basieren, in Abhängigkeit vom Quotienten ( $\eta$ /Mol) entweder nur unter schwach energetischen oder nur unter stark energetischen Konditionierungsbedingungen gut zu bewertende Filtrationseigenschaften besitzen. Ein DAEMA-Polymer mit einem Quotienten von 160 zeigt bei einem Leistungseintrag von  $3900 W/m^3$  ein ungenügendes Ergebnis, bei Anwendung von  $400 W/m^3$  ist es dem DMAPAA-Copolymerisat vergleichbar. Hat das DAEMA-Polymer dagegen einen Quotienten von 490, spricht es nur bei hohen Leistungseinträgen um  $3900 W/m^3$  an und versagt bei niedrigeren Leistungsbeträgen. Grund dafür ist die Ausbildung von großen Flocken mit einem ungünstigen Wasserrückhaltevermögen.

Vergleichsbeispiele 19) und 20) belegen, daß beim Unterschreiten des Quotienten ( $\eta$ /Mol) unter den erfindungsgemäßen Bereich die Effektivität der DMAPAA-Polymeren absinkt.

In den Beispielen 3) und 4) wird das universelle Verhalten von DMAPAA-Copolymeren für schwächer kationische Copolymerisate mit 4 Mol% DMAPAA-Anteil belegt. Die Prüfung erfolgte hier an einem Faulschlamm, der bevorzugt auf schwach kationische Polymere anspricht.

Ein Mischschlamm aus Primär- und Überschußschlamm, der bevorzugt auf höher kationische Produkte anspricht, wurde in den Beispielen 5) und 6) verwendet. Auch hier spricht das DMAPAA-Polymer mit 40 Mol% kationischen Anteil gleichermaßen gut an.

Die Beispiele 10 und 11 wurden mit einem reinem biologischen Überschußschlamm durchgeführt. Das verwendete DMAPAA-Polymerisat hat einen Anteil von 80 Mol% kationischer Komponente. Sowohl bei schwachen wie auch bei starken Konditionierungsbedingungen wurden vergleichbar gute Ergebnisse erzielt.

In den Beispielen 9) bis 12) wird die Lagerbeständigkeit der 0,1%igen Polymerlösung von DMAPAA-Polymeren in Vergleich zum entsprechenden Polymer auf Basis DAEMA nachgewiesen. Nach 24 h sind die DMAPAA-Polymerisate eher noch effektiver als die frischen Lösungen, während die Polymerisate auf Basis DAEMA nach 24 h keinerlei Aktivität aufweisen.

Beispiel 13) und 14) demonstrieren das Verhalten von DMAPAA-Polymer im Vergleich zum DAEMA-Polymer an einem alkalisch eingestellten Schlamm. Der hohe pH-Wert resultiert aus einer Brüdenrückführung von der der Entwässerung nachgeschalteten Schlamm Trocknungsanlage.

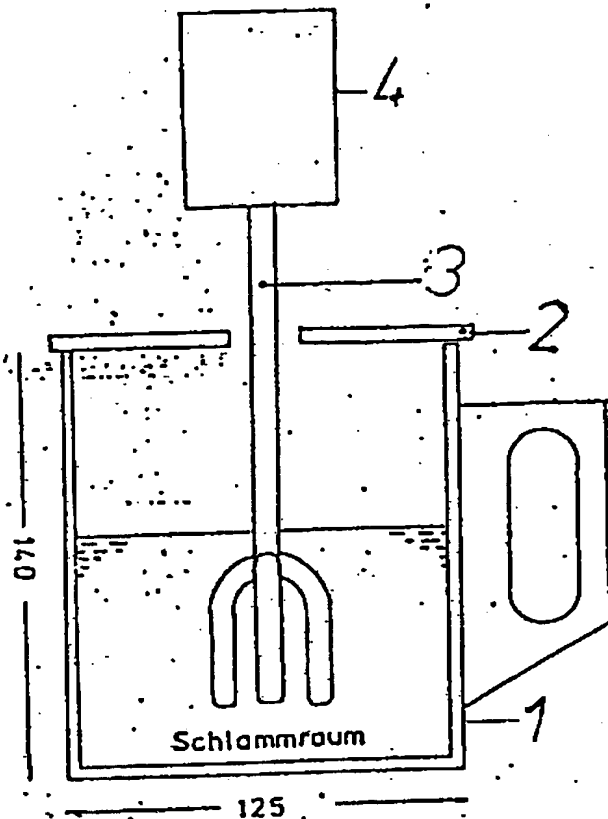
3544909

10 10

Nummer:  
Int. Cl.4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

35 44 909  
C 08 F 220/58  
19. Dezember 1985  
25. Juni 1987

Abb. 1: Flockungsvorrichtung



BEST AVAILABLE COPY

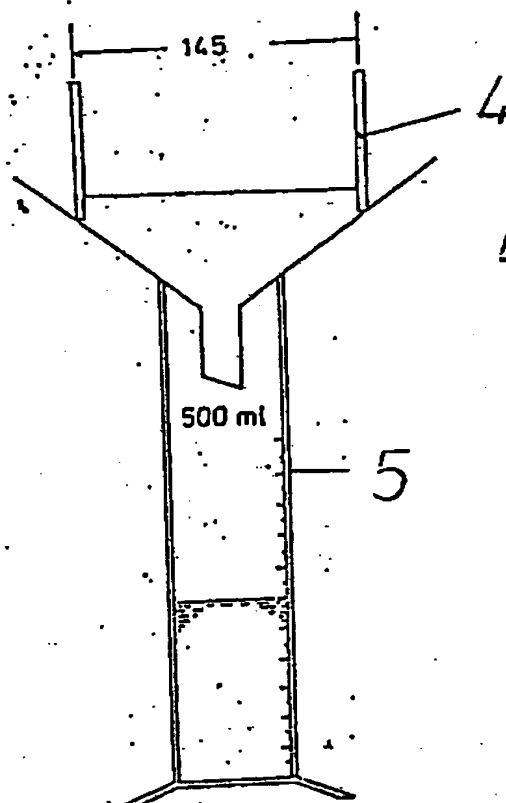


Abb. 2: Entwässerungsvorrichtung